

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 74 33787

(54)

Amélioration à l'aide de sols de silice de la stabilité du percarbonate de sodium dans les produits de blanchiment et les détergents solides.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.²). C 11 D 3/39, 1/00.

(22)

Date de dépôt 8 octobre 1974, à 14 h 52 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée : *Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 10 octobre 1973, n. 405.053 aux noms de Madhusudan Dattatraya Jayawant et Paul Clifford Yates.*

(41)

Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 19 du 9-5-1975.

(71)

Déposant : Société dite : E.I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY, résidant aux États-Unis d'Amérique.

(72)

Invention de :

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet L. A. de Boisse.

Les agents de blanchiment généralement utilisés comme auxiliaires de lavage entrent dans deux catégories principales : les composés libérant du chlore et les composés libérant de l'oxygène. On préfère les agents de blanchiment libérant de l'oxygène, car les agents de blanchiment libérant du chlore sont agressifs pour les étoffes et pour les colorants des étoffes et provoquent le jaunissement de nombreuses fibres en matières synthétiques. Les agents libérant de l'oxygène comprennent l'eau oxygénée, des composés libérant de l'eau oxygénée en solution aqueuse, et des peracides vrais et leurs sels. Les agents de blanchiment, libérant de l'oxygène, solides sont généralement utilisés tant comme additifs de blanchiment dans des détergents pour lessives que comme ingrédient actif dans des produits de blanchiment formulés à sec.

Les poudres détergentes contiennent souvent des composés libérant de l'eau oxygénée, tels que du perborate de sodium, du percarbonate de sodium, etc., pour faciliter l'obtention d'un aspect brillant et le blanchiment de textiles au cours du lavage. On préfère normalement le perborate de sodium comme additif de blanchiment solide, car il est plus stable que le percarbonate dans des poudres détergentes au cours d'un stockage prolongé. L'humidité extérieure, l'alcalinité du détergent et la teneur en humidité libre du détergent contribuent à l'instabilité du percarbonate de sodium dans les compositions détergentes. C'est pourquoi les percarbonates, qui par ailleurs sont des agents de blanchiment efficaces, sûrs et peu coûteux, sont peu utilisés dans les détergents pour lessives et autres compositions de lavage.

Comme la perte d'eau oxygénée ou de l'oxygène actif contenu dans le percarbonate de sodium est accélérée par la présence d'humidité, on a suggéré d'utiliser plusieurs additifs résistant à l'eau, comme stabilisants du percarbonate. Ces additifs, qui peuvent communiquer de la résistance à l'humidité au percarbonate sont des acides gras à longue chaîne, leurs esters et leurs amides, des émulsions de copolymères et de cires, etc.. Pour qu'ils présentent une efficacité maximale, ces additifs hydrophobes doivent être ajoutés à des concentrations relativement élevées au percarbonate. Cependant, lorsqu'on ajoute ces produits à l'eau, par exemple lors de la lessive, ils

laissent un résidu insoluble indésirable.

La stabilisation chimique du percarbonate de sodium a été tentée par plusieurs chercheurs travaillant dans ce domaine. Parmi les stabilisants chimiques qui améliorent la stabilité du percarbonate de sodium, la plupart sont des composés du magnésium et le silicate de sodium. Le stabilisant préféré du percarbonate de sodium a été jusqu'à présent le silicate de magnésium que l'on incorpore au percarbonate de sodium au cours de sa préparation à partir de carbonate de sodium et d'eau oxygénée.

Le brevet allemand n° 870 092 décrit l'utilisation d'un aérosol de silice de fumée pour stabiliser le percarbonate qui peut être utilisé dans des compositions de blanchiment ou de lavage. Cependant, la silice de fumée mentionnée par ce brevet se présente sous forme d'aggrégats, ayant des grosseurs de particules de l'ordre de 2 à 10 microns. Ces particules ont une structure qui n'est que partiellement hydratée et elles ne sont pas dispersables dans l'eau avec obtention de sols de faible viscosité et de forte concentration sans l'application de forces de cisaillement suffisamment élevées pour les désagréger, ce qui provoque l'hydrolyse et finalement la dispersion des surfaces désagrégées. Ces opérations sont non seulement longues et fastidieuses, mais elles sont également coûteuses car elles mettent en jeu des quantités d'énergie excessivement élevées pour initier mécaniquement la réaction chimique (hydrolyse) nécessaire à la dispersion. Ces considérations sont discutées par K. A. Loftman dans l'ouvrage "Ultrafine Particles" édité par W. E. Kuhn, publié par John Wiley and Sons, Inc. (N.Y.), 1963, p. 203-204, et par R. K. Iler, dans l'ouvrage "Surface and Colloid Science", Vol. 6, édité par E. Matijevic, publié par John Wiley and Sons, Inc. 1973, p. 20 et 39-65.

On a trouvé à présent que la stabilité du percarbonate de sodium dans des compositions de blanchiment et de détergent solides peut être améliorée en mettant en contact le percarbonate de sodium en particules avec un sol aqueux contenant 3 à 8% en poids/volume ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) de silice ayant une grosseur de particules maximale de 0,1 micron et qui est préparé en dissolvant une solution d'un silicate soluble dans l'eau à un pH allant d'environ 3 à environ 10, de façon à déposer

sur les particules de percarbonate de 1 à 10% en poids de silice par rapport au poids de percarbonate.

Il suffit d'introduire un sol de silice aqueux dans des particules de percarbonate de sodium pour préparer le percarbonate de sodium stabilisé de l'invention. Bien que le mécanisme mis en jeu dans l'effet stabilisant original de l'invention ne soit pas compris, on peut émettre l'hypothèse que le pH du percarbonate de sodium est suffisamment alcalin pour provoquer une gélification pratiquement immédiate de la silice sur la surface des particules de percarbonate et rendre ainsi le percarbonate résistant à l'humidité. En conséquence, le percarbonate traité présente une stabilité fortement améliorée dans des compositions détergentes par rapport au même percarbonate n'ayant pas été traité par le sol de silice de l'invention. Cette amélioration est extrêmement importante car le percarbonate de sodium, qui est très stable à l'état sec, perd son oxygène actif à une vitesse accélérée lorsqu'on le mélange avec les ingrédients ordinairement utilisés dans des compositions détergentes ou de blanchiment solides.

Dans la pratique de l'invention, on met en contact des particules de percarbonate de sodium, c'est-à-dire des poudres, des granulés, des agrégats et autres formes particulières, avec un sol non gélifié, fluide, qui contient d'environ 3 à 8% en poids/volume (g/100 cm³) de silice dans de l'eau. Si on le désire, on peut utiliser des concentrations plus faibles, auquel cas la quantité désirée de silice est obtenue sur la surface des particules du percarbonate en recyclant le percarbonate de sodium ou en renouvelant les applications de sol de silice.

En général, on observe des résultats appréciables en appliquant sur la surface du percarbonate particulière une quantité de silice aussi faible qu'environ 1% en poids par rapport au poids du percarbonate. Bien qu'il n'y ait pas de limite supérieure réelle quant à la quantité de silice devant être déposée sur les particules de percarbonate, pour des concentrations supérieures à environ 10% en poids, les particules de percarbonate seront enfermées dans une enveloppe de silice et leur vitesse de dissolution sera sérieusement réduite. De plus, il reste des résidus de silice insolubles indésirables sur les

étoffes ou autres substrats à la fin des cycles de lavage et/ou de blanchiment. Ainsi, on a trouvé qu'une gamme allant d'environ 1% à environ 10% en poids de silice par rapport au poids du percarbonate pouvait être utilisée d'une manière générale, bien que l'on préfère une gamme allant d'environ 1,2 à environ 5% en poids.

Le sol de silice aqueux doit avoir un pH d'environ 3, qui est le pH minimum pouvant être obtenu par désionisation du silicate, à 10, de préférence de 6,5 à 10, et mieux encore de 8 à 9,5. Au-dessus d'un pH d'environ 10, la silice du sol se dissout pour former initialement le disilicate et, lorsque le pH augmente, des ions métasilicate. En pratique, à un pH d'environ 3 à 5, les sols formés sont métastables et doivent être utilisés dans un délai d'environ 24 heures. La gamme de pH allant d'environ 5 à 6,5 donne les sols les moins stables des sols de l'invention et ceux-ci doivent être utilisés dans un délai de l'ordre d'une heure. Pour cette raison, ces sols sont éminemment appropriés pour l'utilisation sur une chaîne de fabrication continue où on peut les utiliser en continu à mesure qu'ils sont produits de façon continue ou de façon semi-continue.

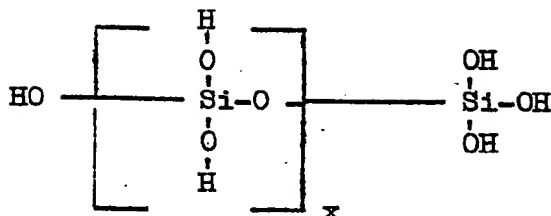
Le sol de silice utilisé dans la pratique de l'invention se prépare en décationisant des solutions aqueuses de n'importe quel silicate soluble dans l'eau tel qu'un silicate de métal alcalin (sodium, potassium ou lithium), le silicate de guanidine, le silicate de tétraméthyl ammonium, etc., ou des mélanges de n'importe quels silicates solubles dans l'eau, avec une résine échangeuse de cations jusqu'à obtention du pH exact désiré. On utilise de préférence un silicate de métal alcalin.

Pour préparer le sol de silice de l'invention, on peut utiliser n'importe quelle résine échangeuse de cations sous forme hydrogène appropriée. La résine échangeuse d'ions est de préférence du type acide fort ou acide faible, comme par exemple la Rexyn 101 (H) vendue par Fischer Scientific (type acide fort); la Dowex 50 W X 8, vendue par Ionics Inc. (type acide fort); les résines Rohm et Haas IRC 84 et IRC 50 du type acide carboxylique (acide faible); la résine Rohm & Haas H-120 du type acid sulfonique (acide fort), et n'importe laquelle des résines énumérées dans le brevet d'U.S.A. n° 3 468 813.

ou autres résines équivalentes. On peut aussi utiliser le procédé décrit dans le brevet d s E.U.A. n° 3 468 813 pour préparer les sols de silicate solubles dans l'eau qui peuvent être désionisés en continu ou en discontinu dans la pratique de l'invention. On utilise, de préférence, un sol de silice fraîchement préparé pour éviter un accroissement de la grosseur de particules, et du degré d'agrégation et de gélification. Le sol de silice doit être utilisé dans un délai d'environ 24 heures après sa préparation, lorsqu'il a un pH dans la gamme de 3 à 5, et dans un délai d'une heure après sa préparation lorsqu'il a un pH dans la gamme de 5 à 6,5.

Pour tirer le maximum d'avantages d'une résine échangeuse de cations donnée, il est avantageux d'utiliser un silicate de sodium de faible alcalinité ou d'une forte teneur en SiO_2 . Par exemple, un silicate présentant un rapport $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ de 3,7:1 à environ 2,5:1 convient très bien dans l'invention. On utilise moins de résine lorsqu'on emploie un silicate présentant un rapport élevé. En outre, une quantité donnée de résine peut être utilisée pendant une durée relativement plus longue lorsqu'on utilise un silicate de rapport relativement élevé du fait de la quantité inférieure d'hydroxyde de sodium présent dans la solution de silicate. Bien qu'il y ait peu de différence entre le produit de décationisation du métasilicate de sodium et un silicate de rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ égal 3,7:1 pour utilisation dans la présente invention, les facteurs économiques plaident en faveur de l'utilisation de silicates à rapport élevé.

La silice désionisée de l'invention qui a un pH dans la gamme de 3 à 10 forme des sols de particules de silice colloïdale (acide silicique et acide polysilicique), contrairement aux silicates "solubles" qui forment des solutions vraies et qui ont un pH supérieur à 10 et allant jusqu'à 13 pour des solutions ayant une concentration minimale d'au moins 1%. La seule forme soluble de la silice, l'acide silicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$), dans les sols de l'invention, ne représente pas plus d'environ 100 ppm. Cependant, cet acide silicique monomère augmente constamment de taille par polymérisation en acides polysiliciques qui présentent la structure chimique :



5

qui se réticule par l'intermédiaire des mailles SiO_3 . On pense que, lorsque ces particules se déposent à partir de sols aqueux sur des particules de percarbonate, elles se lient ensemble et se coagulent en agglomérats disposés de façon relativement compacte.

Les silices ayant des grosseurs de particules supérieures à 0,1 micron ne conviennent pas dans la pratique de l'invention, car les sols contenant de grandes particules se gélifient et, par suite, ne sont pas les produits colloïdaux à faible viscosité nécessaires dans l'invention. Bien que les particules de silice dont la grosseur va de 0,001 à 0,1 micron conviennent bien dans la pratique de l'invention, on préfère particulièrement les particules allant de 0,002 à 0,05 micron.

Sous forme cristalline pure, le percarbonate de sodium présente la formule générale $2\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}_2$. En général, les percarbonates de sodium contiennent environ 67,5 à 97% en poids de carbonate de sodium et environ 32,5 à 3% en poids d'eau oxygénée. Ainsi, le percarbonate de sodium est un produit d'addition du carbonate de sodium et de l'eau oxygénée dans une large gamme de proportions qui comprend toutes celles existant dans le commerce. Les percarbonates et leurs procédés de préparation décrits dans les brevets des E.U.A. n° 2 380 620, 2 448 058, 2 541 733 et 3 555 696 et dans le brevet autrichien n° 140 553, conviennent également.

Les sols de silice de l'invention peuvent être appliqués sur des particules de percarbonate qui ont été préalablement stabilisées par n'importe quelle substance agissant comme stabilisant du percarbonate, comme, par exemple, les composés du magnésium comme ceux énumérés précédemment; des agents complexants comme l'acide éthylènediaminetétracétique, l'acide diéthylènetriaminepentacétique, l'acide b nzoïque, tc., pour obtenir des produits particulièrement stables. On peut utiliser n'importe quelle quantité stabilisante de ces additifs,

mais on en utilise ordinairement d'environ 500 à environ 10 000 ppm.

Le sol de silice est appliqué au percarbonate de n'importe quelle manière appropriée. Il est souvent avantageux d'appliquer le sol de silice au percarbonate dans un réacteur après la formation du percarbonate mais avant qu'il ne passe au sécheur, bien qu'on puisse également l'appliquer après le séchage, en prévoyant une opération de séchage supplémentaire. Le sol de silice peut être ajouté, appliqué, pulvérisé sur ou appliqué de n'importe quelle autre manière sur les particules de percarbonate en utilisant n'importe quel appareillage de mélange à sec approprié, par exemple un mélangeur rotatif, un lit fluidisé, des mélangeurs ou des malaxeurs mécaniques. En outre, les particules peuvent être recyclées autant de fois qu'on le désire, et il n'est pas nécessaire de respecter des limites critiques de durée ou de température.

On pulvérise, de préférence, le sol de silice sur un lit mobile de particules de percarbonate en utilisant n'importe quel dispositif ordinaire de pulvérisation d'un liquide sur un solide. Une façon d'opérer particulièrement efficace consiste à introduire le percarbonate dans un mélangeur à tambour rotatif ayant la forme d'un cylindre allongé, dont les parois intérieures sont râclées par une vis tournante qui mélange le contenu du cylindre et en même temps les fait avancer lentement le long de celui-ci. Le sol de silice peut être pulvérisé sur les particules de percarbonate par des jets situés à l'entrée ou à proximité de l'entrée du cylindre. Les particules ainsi traitées sont ensuite transportées à travers le cylindre qui comporte aussi, de préférence, une zone de chauffage contribuant à sécher le produit; des températures de séchage allant d'environ 25 à environ 100°C sont très efficaces.

Dans un mode de réalisation préféré de l'invention, le sol de silice aqueux contient des ions magnésium pouvant être introduits dans le sol sous forme d'une solution concentrée d'un sel de magnésium ou de toute autre manière adéquate. On peut utiliser, comme source d'ions magnésium, n'importe quel sel de magnésium soluble dans l'eau, tel que le sulfate de magnésium, le chlorure de magnésium, le bromure de magnésium, l'acétate de magnésium, le fluosilicate de magnésium, etc. et

leurs mélanges. Les ions magnésium coexistent dans le sol de silice sans réagir avec la silice pour former un composé insoluble tel que par exemple MgSiO_3 . Cependant, dès qu'on les met en contact avec le percarbonate de sodium, les ions magnésium réagissent dans la structure de la silice et ont pour fonction d'inactiver les catalyseurs de décomposition parasites qui pourraient être contenus dans le peroxyde ou dans le carbonate de sodium. Pour accomplir efficacement cette fonction, on préfère que le sol de silice contienne environ 20 ppm d'ions magnésium, bien qu'on puisse en utiliser de 1 à 100 ppm.

Les percarbonates stabilisés de l'invention peuvent être utilisés dans n'importe quelle formulation de détergent ou d'agent de blanchiment sec. Par exemple, on peut utiliser les systèmes détergents décrits dans les brevets des E.U.A. n° 3 458 665 et 3 415 752, dans le brevet canadien n° 834 690, ainsi que ceux décrits dans l'ouvrage "Synthetic Detergents" par A. Davidsohn & B. M. Milwidsky, C.R.C. Press : Cleveland, E.U.A., 1968, en particulier aux pages 66 à 207, etc.. En général, on utilise d'environ 3% à environ 25% en poids de percarbonate de sodium par rapport au poids total du détergent.

Les percarbonates de sodium stabilisés de l'invention peuvent également être utilisés dans des formulations de produits de blanchiment secs, tels que, par exemple, celles décrites dans les brevets des E.U.A. n° 3 398 096, 3 697 217, 3 522 184, etc.. En général, on utilise d'environ 10% à environ 70% en poids de percarbonate de sodium par rapport au poids total de la formulation de produit de blanchiment.

Bien que l'invention ait été décrite en détails en se référant aux percarbonates de sodium, il est à noter que le procédé de l'invention et les avantages qui en découlent seraient également applicables à des particules de n'importe quel perhydrate, tel que des perphosphates, perborates et persilicates de métaux alcalins, des peroxyde d'urée, etc..

Les exemples non limitatifs suivants sont donnés à titre d'illustration de l'invention. Sauf indication contraire, toutes les parties et les pourcentages sont en poids.

EXEMPLE 1

A. Préparation d'un sol de silice

On décationise à un pH de 6,4 une solution de 25 parties

d $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 200 cm^3 d'eau distillée n ajoutant lentement une résine du type acide sulfonique préalablement lavé (Rexyn 101 H, résine échangeuse de cations du type acide fort organique, copolymère de polystyrène sulfoné, forme hydrogène, porosité moyenne, vendue par Fischer Scientific Co.) à la solution de silicate énergiquement agitée. On obtient un sol d silice à 3,54% de SiO_2 qui contient des particules de silice ayant une grosseur moyenne d'environ 0,005 micron. On décante ensuite le sol de silice dans un pulvérisateur et on l'utilis
5 sous la forme d'un fin brouillard régulier propulsé par du gaz Freon. Ce mode opératoire est utilisé pour préparer les sols utilisés au cours de la préparation qui va suivre.

B. Application de sol de silice au percarbonate de sodium

Sur 100 parties de percarbonate de sodium contenant
15 environ 500 ppm de Mg et environ 4100 ppm de SiO_2 comme stabilisants, et contenant 12,8% d'oxygène actif, disposées dans un réacteur rotatif en acier inoxydable d'un litre, on pulvérise 20 cm^3 du sol de silice décrit en A. On fait tourner le réacteur rotatif à environ 35 t/mn et on l'incline d'un angle d'environ 30° par rapport à l'horizontale. On sèche ensuite le p rcarbonate humide à 50°C pendant une demi-heure dans un four à circulation d'air. On transfère alors le produit dans le réacteur rotatif et on pulvérise sur lui environ 30 cm^3 d'un sol de silice fraîchement préparée d'une concentration de 2,83%
25 en poids/volume ($\text{g}/100 \text{ cm}^3$) (préparée en décationisant 5 parties de $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dans 50 cm^3 d'eau avec une résine Rexyn 101 H jusqu'à un pH de 6,4) et on le sèche à 50°C pendant une demi-heure. On répète cette opération trois fois supplémentaires en pulvérisant à chaque fois, sur le percarbonate de sodium séché au four, 30 cm^3 d'un sol de silice à 2,83%. Après la cinquième application, on sèche le produit à 50°C. Le produit final pèse 98,5 g et contient 12,3% d'oxygène actif. La quantité de silice contenue dans le produit final à la suite des applications de sol de silice est de 2,16%.

35 Après quatre mois de stockage, le produit n'avait pas perdu d'oxygène actif.

C. Stabilité du détergent

On prépar une formulation d détergent expérimental n préparant une bouillie à partir des ingrédients du Tableau I

dans 150 cm³ d'eau et en séchant la bouillie sur des plateaux de polyéthylène dans un four à circulation d'air, pendant une nuit à 70°C.

TABLEAU I

5	<u>Ingrédients</u>	
	Sulfonate sodique de tridécyl benzène linéaire	32
	Agent tensio-actif non-ionique Neodol 45-11 vendu par Shell, un éthoxylate d'alcool primaire linéaire en C ₁₂ à C ₁₅	4
10	Tripolyphosphate de sodium (Na ₅ P ₃ O ₁₀)	64
	Silicate de sodium (SiO ₂ :Na ₂ O = 2,35:1)	14
	Azurant optique	2
15	Sulfate de sodium	80
	MgSO ₄ · 7H ₂ O	4
	<hr/>	<hr/>
	total	200

- 20 Le jour suivant, on broie le détergent sec, on le fait passer à travers un tamis de 0,42 mm d'ouverture de mailles et on détermine la teneur en humidité qui est de 18,7%. Après un séchage supplémentaire pour abaisser la teneur en humidité à 11,1 ± 0,5%, on stocke le détergent dans un récipient
- 25 fermé pendant 60 heures à la température ambiante. On prépare ensuite un mélange de 18 g de détergent et de 2,0 g (10% du détergent total) du percarbonate de sodium de cet exemple (échantillon A), et on prépare également le même mélange excepté que l'on utilise du percarbonate non stabilisé (échantillon B).
- 30 On conserve les échantillons d'essai pendant 6 jours à 32°C et 85% d'humidité relative et on mesure la stabilité du détergent.

	<u>Perte d'oxygène actif (%)</u>	<u>Amélioration (%)</u>
35	Echantillon A	14,6
	Echantillon B	20,2
		27,7
		-

EXEMPLE 2A. Préparation d'un sol de silice

On désionise à pH 10, 1000 cm³ d'une solution de

silicat de sodium (rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 3,25:1$) contenant 6 g de $\text{SiO}_2/100 \text{ cm}^3$ en y ajoutant une résine acide carboxylique Rohm & Haas IRC 50, et en agitant. L'addition est effectuée dans un bécher, et la température de cette solution de silicate est maintenue à 35°C . L'addition est effectuée en l'espace de 20-25 mn.

On élimine la résine par filtration à pH 10. On désionise encore environ 900 cm^3 de ce silicate désionisé à pH 9,1 avec une résine échangeuse d'ions Dowex 50 W. On élimine ensuite celle-ci par filtration et on utilise le sol à pH 9,1 pour la stabilisation de percarbonate. Le sol contient $4,85 \text{ g}$ de $\text{SiO}_2/100 \text{ cm}^3$ de sol, et les particules de silice ont une grosseur moyenne de 0,002 micron.

B. Application du sol de silice sur du percarbonate de sodium

On pulvérise un total de 62,9 parties de sol de silice, au pH et aux concentrations indiquées en A ci-dessus, sur 100 parties d'un percarbonate de sodium ayant une teneur en oxygène actif de 13,1% et qui contient environ 685 ppm de Mg et 4300 ppm de SiO_2 comme stabilisants. La pulvérisation est effectuée en utilisant un pulvérisateur de brouillard actionné par une gachette qui produit la pression d'atomisation lorsqu'on appuie sur la gachette. On pulvérise le fin brouillard de sol de silice sur le percarbonate dans un réacteur rotatif, comme décrit dans l'exemple 1. Comme la quantité d'eau du sol de silice est très élevée, le percarbonate est alternativement chauffé à environ 40°C et refroidi (pour minimiser la décomposition) à l'aide d'un pistolet à air comprimé électrique qui empêche l'humidification et l'agrégation du percarbonate. On sèche ensuite le produit à 50°C .

Dans l'expérience témoin, on pulvérise seulement 33,2 parties d'eau distillée exempte de silice sur 100 parties de percarbonate de sodium. Cette quantité d'eau est juste suffisante pour conserver le percarbonate humide et fluide, mais non excessivement humide et aggloméré. On sèche ensuite le produit à 50°C .

On effectue ensuite les essais de stabilité du mélange percarbonate-détergent en mélangeant 3,75 g de chacun des percarbonates du Tableau II avec 71,25 g du détergent Tld du commerce, vendu par la compagnie Procter & Gamble, provenant d'une

source unique, et en stockant les mélanges dans des cartons ne formant pas barrière pour l'humidité pendant 6 jours à 32°C et 85% d'humidité relative. L'amélioration de la stabilité du détergent au percarbonate résultant du traitement par le sol de silice de A présentant un pH de 9,1, par rapport au percarbonate témoin, est de 35,8%.

TABLEAU II

Quantité de SiO ₂ sur le percar- bonate de sodium	Oxygène actif du percarbonate	Perte d'oxygène actif en 6 jours dans le détergent Tide à 32°C/85% H.R.
2,14%	12,3	13,8
-- (traité à l'eau)	12,8	21,5

EXEMPLE 3

A. Préparation d'un sol de silice

On lave plusieurs fois environ 9 kg d'une résine échangeuse de cations du type acide fort Dowex 50 WX 8 avec de l'eau distillée désionisée pour éliminer tout acide sulfurique libre. Ce traitement est effectué dans un tonneau en polyéthylène de 140 litres. Lorsque le pH de l'eau de lavage atteint un maximum (d'environ 3,5), on élimine par décantation autant d'eau que possible du tonneau. On ajoute à la résine humide une solution d'un silicate de sodium (rapport SiO₂:Na₂O = 3,25:1) contenant environ 7 g de SiO₂/100 cm³ de solution (l'excès sert à compenser l'eau de la résine). On agite énergiquement au cours de l'addition d'eau. On poursuit l'addition d'eau jusqu'à ce que le tonneau de 140 litres soit complètement rempli. Le pH du liquide surnageant est de 3,2. On décante ensuite soigneusement le sol de silice dans un autre tonneau de polyéthylène de 140 litres à travers un tamis de 0,42 mm d'ouverture de mailles. On utilise ensuite ce sol pour la stabilisation du percarbonate.

La teneur en silice (ou en acide polysilicique) du sol de silice est déterminée en évaporant toute l'eau libre d'un petit échantillon, puis en séchant le résidu sous une lampe infrarouge jusqu'à poids constant. La teneur en silice des lots de sol de silice préparés dans cet exemple est de 6,1 à 6,3% (poids/volume).

Pour obtenir une quantité supplémentaire de sol de

silice, on répète le mode opératoire ci-dessus, excepté que l'on utilise à chaque fois de la résine acide fraîchement lavée. Le pH du sol de silice est en général de 3 à 3,5. Les sols de silice préparés de cette façon sont conservés à environ 20°C et utilisés dans un délai inférieur à environ 20 heures.

B. Stabilisation du percarbonate de sodium

On prépare du percarbonate de sodium en continu dans un réacteur rotatif cylindrique. Le produit est préparé en introduisant 1,5 partie de carbonate de sodium anhydre à l'une des extrémités et en pulvérisant sur ce dernier environ une partie d'eau oxygénée à 70% à travers quatre buses d'atomisation placées dans la zone d'entrée du réacteur. L'eau oxygénée a reçu au préalable une addition de sulfate de magnésium donnant environ 600 ppm de Mg dans le produit final. On pulvérise du silicate de sodium (rapport $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O} = 2,5:1$) sur le carbonate de sodium à l'entrée du réacteur. On pulvérise sur le percarbonat de sodium humide obtenu les sols de silice à 6% de pH 3 à 3,5, ayant une grosseur moyenne de particules d'environ 0,01 micron, dans la zone de sortie du réacteur. La quantité de silice déposée sur le percarbonate est calculée comme étant de 1 à 1,5% de SiO_2 par rapport au poids du produit final.

On sèche ensuite le percarbonate traité par le sol de silice dans un séchoir à lit fluidisé avec de l'air chaud à environ 50-70°C. La teneur en oxygène actif du produit sortant du séchoir est d'environ 13 à 13,7%. On prépare de cette façon plusieurs centaines de kilogrammes de percarbonate de sodium traité par le sol de silice.

Dans une expérience témoin, on opère d'une manière identique, excepté qu'à la place du sol de silice, on ajoute une quantité d'eau équivalente au percarbonate par la buse d'atomisation prévue dans la zone de sortie du réacteur. On prépare de cette façon plusieurs centaines de kilogrammes de produit témoin.

On détermine suivant le mode opératoire de l'exemple 2 la stabilité à 6 jours de mélanges de détergent Tide du commerce fabriqué par Procter & Gamble Company et de quelques échantillons de percarbonate pris au hasard. La perte moyenne d'oxygène actif de mélanges de Tide et de trois échantillons de percarbonate de sodium témoin est de 14%, tandis que la

perte d'oxygène actif moyenne de mélanges de Tide et de cinq échantillons de percarbonate traités par 1 à 1,5% de silice est de 9,8%. Ceci représente une amélioration de 30% de la stabilité du percarbonate de sodium.

- 5 Il va de soi que les modes de réalisation décrits ne sont que des exemples et qu'il serait possible de les modifier, notamment par substitution d'équivalents techniques, sans sortir pour cela du cadre de l'invention.

REVENDEICATIONS

1. Procédé de préparation d'un p rcarbonate de sodium présentant une stabilité améliorée dans des formulations de produits de blanchiment et de détergents solides, caractérisé
5 en ce qu'on traite les particules du percarbonate par un sol aqueux préparé en désionisant une solution d'un silicate soluble dans l'eau à un pH de 3 à 10, qui contient d'environ 3% à environ 8% de silice ayant une grosseur de particules maximale de 0,1 micron, une quantité de 1 à 10% en poids de silice étant
10 déposée par rapport au poids du percarbonate sur les particules de percarbonate, et on sèche le produit obtenu.
2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on dépose d'environ 1,2 à environ 5% en poids de silice sur le percarbonate.
- 15 3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le silicate soluble dans l'eau est un silicate de métal alcalin.
4. Procédé suivant la revendication 3, caractérisé en ce que le silicate de métal alcalin est du silicate de sodium.
- 20 5. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le pH du sol de silice est de 6,5 à 10.
6. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le pH de silice est de 8 à 9,5.
7. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé
25 en ce que le sol est pulvérisé sur le percarbonate de sodium.
8. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce que le percarbonate est stabilisé par des ions magnésium, un agent complexant ou l'acide benzoïque avant d'être traité par le sol aqueux.
- 30 9. Percarbonate présentant une stabilité améliorée dans des formulations solides d'agent de blanchiment ou de détergent, caractérisé en ce qu'il est formé du produit obtenu par un procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 8.
10. Formulations solides de produit de blanchiment
35 ou de détergent, caractérisées en ce qu'elles contiennent un percarbonate stabilisé contre la dégradation dans la formulation d'agent de blanchiment ou de dét rgent, produit par un procéd' suivant l'une quelconque d s rev ndications 1 à 8.